

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЗАДАНЫМ ТОКОМ НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром проблемной лаборатории физико-химических
методов анализа)

Вопросы вольтамперометрии с постоянным током (хронопотенциометрии) в условиях полубесконечной диффузии рассматривались в многочисленных работах. Перечень последних приводится в [1, 2]. В работах [3—7] рассматривались вопросы хронопотенциометрии с током, заданным в виде функции $t^{1/2}$. Камбара и Тацци [8] получили общее интегральное уравнение для произвольной формы изменения тока со временем; в работах [9, 10] рассматривались вопросы хронопотенциометрии с линейным изменением тока. Мюррей и Рейли провели теоретический расчет хронопотенциограмм с импульсами тока, изменявшегося со временем по закону $i = \beta t^2$ [11], а в [12] разработана теория циклической хронопотенциометрии. Мюррей [13] получил уравнения зависимости потенциала электрода от времени для хронопотенциометрии с током, заданным в виде функции ae^{qt} для случаев восстановления одного и произвольного количества веществ, и сделал экспериментальную проверку некоторых теоретических закономерностей. Захаровым, Бакановым и Пневым рассмотрен ряд вопросов анодной амальгамной вольтамперометрии (ААВ) на ртутном пленочном и сферическом электродах [1, 2, 14, 15]. Сущность этого метода состоит в предварительном накоплении элемента в амальгамном электроде и последующем растворении амальгамы при заданной форме тока на электроде.

В настоящей работе будут получены выражения для переходного времени и для зависимости потенциала электрода от времени в анодной амальгамной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде с программированным током. Кроме того, рассмотрено применение метода в физико-химических исследованиях. Задачи будут рассмотрены при условиях, указанных в работе [1].

В анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током на ртутном пленочном электроде выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода имеет вид [16]:

$$C_{R(L,t)} = C_R^0 - \frac{1}{zFl} (I_1 + 2I_2); \quad (1)$$

$$I_1 = \int_0^t i(\tau) d\tau; \quad (2) \quad I_2 = \int_0^t i(\tau) \sum_{j=1}^{\infty} e^{\gamma_j(t-\tau)} d\tau; \quad (3)$$

$$\gamma_j = \mu_n^2 \frac{D_R}{l^2}, \quad (4)$$

где C_R^0 — концентрация атомов металла в амальгаме после накопления электролизом, $г\text{-}атом/см^3$; l — толщина ртутной пленки, $см$; t — время, $сек$; D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути, $см^2/сек$; $\mu_n = n\pi$; τ — вспомогательная переменная интегрирования.

Пусть ток (i) будет задан в виде различных функций.

1. $i(t) = bt^m$.

В этом случае имеем:

$$I_1 = \int_0^t bt^m d\tau = \frac{bt^{m+1}}{m+1}; \quad (5)$$

$$I_2 = b \int_0^t \sum_{j=1}^{\infty} t^m e^{-\gamma_j(t-\tau)} d\tau = \\ = \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{bt^m}{\gamma_j} + b \sum_{\kappa=1}^m (-1)^{\kappa} \frac{m(m-1) \cdots (m-\kappa+1)}{\gamma_j^{\kappa+1}} t^{m-\kappa} \right]. \quad (6)$$

Здесь t — время.

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{1}{zFl} \left[\frac{bt^{m+1}}{m+1} + \frac{1}{3} \frac{bl^2}{D_a} t^m + 2\Phi(t) \right], \quad (7)$$

где $\Phi(t) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{\kappa=1}^m b (-1)^{\kappa} \frac{m(m-1) \cdots (m-\kappa+1)}{\gamma_j^{\kappa+1}} t^{m-\kappa}. \quad (8)$

Рассмотрение общего случая приводит к сложным зависимостям, поэтому рассмотрим некоторые частные случаи: а) $m=0$ — постоянный ток.

Выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода будет иметь вид:

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{bt}{zFl} - \frac{bl}{3zFD_R}. \quad (9)$$

Выражение для переходного времени (τ) получаем при условии $C_{R(l,\tau)}=0$:

$$\tau = \frac{zFlC_R^0}{b} - \frac{l^2}{3D_R}. \quad (10)$$

Уравнение (10) полностью совпадает с выражением для постоянного тока, полученного в работе [1]. Уравнения зависимости потенциала электрода от времени для обратимых и необратимых процессов для этого случая получены в работе [1].

$m=1$ — случай линейного изменения тска. Из уравнения (7) получим

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{b}{zFl} \left(\frac{t^2}{2} + \frac{b^2 t}{3D_R} - 0,022 \frac{l^4}{D_R^2} \right). \quad (11)$$

Для переходного времени имеем

$$\frac{\tau^2}{2} + \frac{l^2}{D_R} \tau = \frac{zFlC_R^0}{b} + 0,022 \frac{l^4}{D_R^2}. \quad (12)$$

2. $i(t) = \sin bt$. В этом случае выражения для интегралов будут иметь следующий вид:

$$I_1 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b} \cos bt; \quad (13) \quad I_2 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\gamma_j \sin bt - b \cos bt + b}{\gamma_j^2 + b^2}. \quad (14)$$

Сумма второго интеграла справедлива при $\vartheta \geq 1,1$,

где
$$\vartheta = \frac{D_R t}{l^2}.$$

Подставляя (13) и (14) в (1), получим следующее выражение для распределения концентрации восстановленной формы элемента у поверхности электрода:

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{1}{bzFl} + \frac{1}{zFl} \left(\frac{1}{b} \cos bt - 2I_2 \right). \quad (15)$$

Выражение для переходного времени находится из условия

$$C_R(l, \tau) = 0.$$

3. Наиболее простые уравнения для переходного времени и зависимости $\varphi - t$ получаются, когда ток задан в виде функции $i(t) = be^{mt}$. В связи с этим этот случай рассмотрим более подробно.

Выражения для интегралов будут иметь вид:

$$I_1 = b \int_0^t e^{m\tau_s} d\tau_s = b \frac{e^{mt} - 1}{m}; \quad (13)$$

$$I_2 = b \int_0^t e^{m\tau_s} \sum_{j=1}^{\infty} e^{-\gamma_j(t-\tau_s)} d\tau_s. \quad (14)$$

При $\vartheta \geq 1,1$ (если $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, то $t \geq 0,11 \text{ сек}$) выражение (14) с ошибкой менее 1% приводится к виду:

$$I_2 = b \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{mt}}{m + \gamma_j}. \quad (15)$$

Делахей рекомендует проводить исследования при переходном времени порядка одной-двух минут. Поэтому отбрасываемый участок кривой $\varphi - t$ будет незначительным по сравнению со всей величиной переходного времени.

Подставляя (13) и (15) в (1), получаем выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода;

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 + \frac{b}{mzFl} - \frac{be^{mt}}{zmFl} (1 + 2\lambda), \quad (16)$$

где

$$\lambda = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{\gamma_j}{m}}.$$

Выражение для переходного времени τ определится из условия $C_{R(l,\tau)} = 0$

$$\tau = \frac{2,3 \lg \frac{mzFlC_R^0 + b}{b(1 + 2\lambda)}}{m}, \quad (17)$$

Если значение m выбрать менее 0,49, то при $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $l \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, то членом 2λ в уравнении (17) с ошибкой менее 1% можно пренебречь, и выражение для переходного времени будет иметь вид:

$$\tau = \frac{2,3 \lg \frac{mzFlC_R^0 + b}{b}}{m}. \quad (18)$$

Представляет интерес сопоставить величину переходного времени при одинаковой концентрации амальгамы для хронопотенциометрии с постоянным током (τ_2) и с током, заданным в виде функции $i(t) = be^{mt}$, (τ_1). Из уравнений (10, 18) получаем:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,31g \frac{mzFIC_R^0 + b_1}{b_1}}{m \left(\frac{zFIC_R^0}{b_2} - \frac{l^2}{3D_R} \right)}. \quad (19)$$

Результаты расчетов соотношений $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ при различных m приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения соотношений $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ при различных m ($b_1=b_2$) $l=1 \cdot 10^{-3}$ см, $D_R=1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек

$m = 0,1$		$m = -0,1$		$m = -0,5$	
τ_1 , сек	τ_1/τ_2	τ_1	τ_1/τ_2	τ_1	τ_1/τ_2
0,5	1,07	1	1,03	1	1,3
1	1,03	10	1,57	10	5,3
10	0,61	20	2,3	20	10,1
20	0,27	30	3,2	30	15
30	0,17	40	4,0	40	20
40	0,074	60	6,0	60	30
60	0,015	80	8,0	120	60
80	0,0027	120	12,0		

Из таблицы видно, что при τ около 1 сек переходное время в обоих видах хронопотенциометрии почти одинаково при различных значениях m . Для $\tau > 1$ сек при $m > 0$ для аналитических целей следует применять хронопотенциометрию с постоянным током, а при $m < 0$ — следует применять хронопотенциометрию с током, заданным в виде функции $i(t) = be^{mt}$.

Обратимые процессы. Подставляя в уравнение Нернста выражения для концентраций окисления *) и восстановленной формы элемента у поверхности электрода, получим уравнение зависимости потенциала электрода от времени,

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(1 + 2\lambda)(e^{m\tau} - e^{mt})}{\frac{mzFIC_R^0}{b} + \frac{m^{1/2}e}{D_0^{1/2}} e^{mt} \operatorname{erf} \sqrt{mt}}. \quad (20)$$

Необратимые процессы. Поскольку при выводе уравнения для $C_{R(l,t)}$ не делалось никаких предположений о кинетике электродных процессов [1], то в данном случае можно воспользоваться урав-

*) Выражение для $C_0(l,t)$ приводится в [13]:

$$C_0(l,t) = C_0^0 \frac{b}{m^{1/2}zFD_0^{1/2}} e^{mt} \operatorname{erf} \sqrt{mt}.$$

нением (1). Подставляя выражение для $C_{R(l,t)}$ в уравнение ток — потенциал [1], получим зависимость потенциала электрода от времени:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{ml}{K_s(1+2\lambda)} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{(e^{m\tau} - e^{mt})}{e^{mt}}, \quad (21)$$

где K_s — константа скорости электродного процесса при стандартном потенциале электрода (φ^0); β — коэффициент переноса.

Из уравнения (21) видно, что график в координатах $\varphi, 2,3 \lg \frac{e^{m\tau} - e^{mt}}{e^{mt}}$ представляет прямую линию с тангенсом угла накло-

на ($\text{tg } \alpha$), равным $-\frac{RT}{\beta z F}$. Построив по экспериментальным данным этот график, можно определить величину β .

Для определения K_s удобно получить выражение $\varphi - t$ при $t \rightarrow 0$. При $t \rightarrow 0$ можно получить следующее уравнение для $C_{R(l,t)}$:

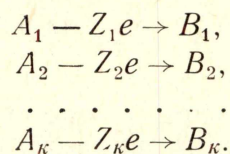
$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{b}{m^{1/2} z F D_R^{1/2}} e^{mt} \text{erf } \sqrt{mt}. \quad (22)$$

Зависимость потенциала электрода от времени в этом случае будет описываться выражением:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{K_s}{D_R^{1/2} l} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{D_R^{1/2} [(1+2\lambda)e^{m\tau} - 1] - m^{1/2} b e^{mt} \text{erf } \sqrt{mt}}{m e^{mt}} \quad (23)$$

Определив φ при $t = 0$, по формуле (23) при $t = 0$ и известных прочих величинах, можно вычислить K_s .

Окисление многокомпонентных амальгам. Электродохимические реакции можно представить в следующем виде:



Чтобы получить выражение для переходного времени процесса окисления компонента A_κ , нужно найти уравнение для концентраций восстановленных форм всех элементов, растворенных в амальгаме, на поверхности электрода. Для этого нужно решить краевую задачу, поставленную в работе [15]. Уравнение для концентрации восстановленной формы любого компонента сложной амальгамы на поверхности электрода, когда ток задан в виде функции $i(t) = ve^{mt}$, имеет следующий вид:

$$\sum_{\kappa=1}^{\kappa} Z_\kappa C_{R_1\kappa}(l,t) = \sum_{\kappa=1}^{\kappa} z_\kappa C_{R_1\kappa}^0 + \frac{b}{mFl} - \frac{be^{mt}}{mFl} (1+2\lambda_\kappa), \quad (24)$$

где
$$\lambda_\kappa = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{ml^2}{ml^2 + \mu_n^2 \sum_{\kappa=1}^{\kappa} D_{R_1\kappa}}.$$

Выражение для переходного времени любого из окисляющихся компонентов амальгам, которое получается при условии $C_{R_1\kappa}(l, \tau_\kappa) = 0$, будет иметь вид:

$$\exp \left[m \left(\sum_{\kappa=1}^{\kappa} \tau_\kappa \right) \right] - \exp \left[m \left(\sum_{\kappa=1}^{\kappa-1} \tau_\kappa \right) \right] = \frac{m Z_\kappa F l C_{R_1\kappa}^0 + b}{b(1+2\lambda_\kappa)}, \quad (25)$$

где

$$\lambda'_k = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{ml^2}{ml^2 + \nu_n^2 D_{R,k}}$$

Если $m \leq 0,49$, $D_{R,k} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $l \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, то с ошибкой менее 1% выражение (25) можно записать следующим образом:

$$\exp \left[m \left(\sum_{k=1}^K \tau_k \right) \right] - \exp \left[m \left(\sum_{k=1}^{K-1} \tau_k \right) \right] = \frac{mZ_k FlC_{R,k}^0}{b} + 1. \quad (26)$$

Для первого окисляющегося элемента уравнение (26) приводится к уравнению (18). Для второго элемента получим

$$e^{m\tau_1} (e^{m\tau_2} - 1) = \frac{mZ_2 FlC_{R,2}^0}{b} + 1. \quad (27)$$

Из уравнения (27) видно, что переходное время процесса окисления второго элемента зависит от концентрации ранее окисляющегося элемента, в то время как при постоянном токе [$i(t) = b$] переходное время элемента, окисляющегося вторым, не зависит от концентрации элемента в амальгаме, окисляющегося первым [15].

Представляет интерес остановиться на возможных применениях метода анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током. Выше в этой статье и в работах [14, 15] уже указывалось, что рассматриваемый метод может быть применен для аналитических целей, определения коэффициентов диффузии металлов в ртути и изучения кинетики электродных процессов.

Кроме того ААВ с заданным током может быть применена для определения растворимости труднорастворимых металлов в ртути*). Суть определения состоит в следующем. При различных концентрациях элемента (растворимость которого в ртути определяется) в растворе проводится предварительный электролиз в течение одного и того же промежутка времени и каждый раз снимаются хронопотенциограммы. Пока не достигается растворимость металла в ртути с увеличением концентрации элемента в растворе переходное время будет увеличиваться. В связи с тем, что величина переходного времени определяется лишь растворенной частью металла [18], то после достижения растворимости с увеличением концентрации элемента в растворе (а, следовательно, и в амальгаме) увеличение переходного времени прекратится. По предельному значению переходного времени, например, по формуле (10), зная все остальные величины, можно вычислить растворимость (C_k^0) металла в ртути.

Рассматриваемый метод может быть применен и для изучения интерметаллических соединений в ртути. Эти исследования, в сущности, аналогичны подобным исследованиям методами классической амальгамной полярографии [18] и амальгамной полярографии с накоплением [19, 20].

Подробное рассмотрение этих вопросов может быть предметом самостоятельных работ.

Выводы

Получены уравнения для переходного времени и зависимости потенциала электрода от времени в ААВ с током, заданным в виде различных функций.

* В [17] показано, что ААВ с постоянным током можно определять металлы в ртути в концентрациях до $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ г-атом/л}$.

Обсуждены возможные применения метода ААВ с заданным током.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Известия высших учебных заведений, химия и хим. технология (в печати).
 2. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Там же (в печати).
 3. M. Senda. Rev. Polarog. (Japan), 4, 89 (1956).
 4. H. Hurwitz, L. Gierst, I. Electroanal. Chem., 2, 128 (1961).
 5. H. Hurwitz. там же, 2, 142 (1961).
 6. H. Hurwitz. там же, 2, 328 (1961).
 7. W. H. Reinmuth. Anal. Chem., 32, 1509 (1960).
 8. T. Kambara, J. Tachi, J. Phys. Chem., 61, 1405 (1957).
 9. R. C. Rowers, G. Ward, C. M. Wilson. D. D. De-Ford, I. Phys. Chem., 65, 672 (1961).
 10. H. Hoffman, W. Jaenicke. Z. Anal. Chem., 186, 93 (1962).
 11. R. W. Murray, C. N. Reilley, I. Electroanal. Chem., 3, 64 (1962).
 12. R. W. Murray, C. N. Reilley. Там же, 3, 182 (1962).
 13. R. W. Murray, Anal. Chem., 35, 1784 (1963).
 14. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Ж. аналит. химии (в печати).
 15. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Завод. лабор. (в печати).
 16. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Известия высших учебных заведений, химия и хим. технология (в печати).
 17. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов. Завод. лабор., (в печати).
 18. М. Т. Козловский. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1956.
 19. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Ж. неорганической химии, 8, 2355 (1963).
 20. W. Kemula, Z. Galus, Z. Kublik. Nature, 182, 1228 (1958).
-